

GLASS CERAMIC COMPOSITION**Publication number:** JP1252548 (A)**Publication date:** 1989-10-09**Inventor(s):** CHIBA JIRO; TANABE RYUICHI; NAKAYAMA TAKAHIRO**Applicant(s):** ASAHI GLASS CO LTD**Classification:****- international:** C04B35/00; C03C8/10; C03C8/12; C03C8/14; C03C14/00; C04B35/00; C03C8/00; C03C14/00; (IPC1-7): C03C8/10; C03C8/12; C03C8/14; C04B35/00**- European:** C03C14/00**Application number:** JP19880118289 19880517**Priority number(s):** JP19880118289 19880517; JP19870332877 19871228**Abstract of JP 1252548 (A)**

PURPOSE:To provide the title composition improved in mechanical strength, thermal conductivity, insulation resistance, etc., suitable for insulating layers and substrates, comprising glass powder of specific components, ceramic powder, oxidizing agent, and oxides of niobium in specified proportion.

CONSTITUTION:The objective composition comprising (A) 35-95wt.% of glass powder, (B) 5-65wt.% of ceramic powder, (C) 0-10wt.% of an oxidizing agent, and (D) 0.05-10wt.% of oxide(s) of niobium. Said glass powder has such a composition as (1) 35-65wt.% of SiO₂, (2) 1-20wt.% of Al₂O₃, (3) 2-35wt.% of (MgO+CaO+SrO+BaO), (4) 0-15wt.% of (Li₂O+Na₂O+K₂O), (5) 1-45wt.% of PbO, (6) 0-10wt.% of ZnO, (7) 0-10wt.% of (ZrO₂+TiO₂), and (8) 1-15wt.% of B₂O₃. This composition is suitable for multi-layered circuit boards and insulating layers for thick film circuit.

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

⑫ 公開特許公報(A) 平1-252548

⑤ Int. Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ④ 公開 平成1年(1989)10月9日
 C 03 C 8/14 6570-4G
 8/10 6570-4G
 8/12 6570-4G
 C 04 B 35/00 J-7412-4G 審査請求 未請求 請求項の数 1 (全10頁)

⑥ 発明の名称 ガラスセラミックス組成物

⑦ 特 願 昭63-118289

⑧ 出 願 昭63(1988)5月17日

優先権主張 ⑨ 昭62(1987)12月28日 ⑩ 日本(JP) ⑪ 特願 昭62-332877

⑫ 発 明 者 千 葉 次 郎 神奈川県横浜市瀬谷区阿久和田3343
 ⑬ 発 明 者 田 辺 隆 一 神奈川県横浜市神奈川区栗田谷62
 ⑭ 発 明 者 中 山 隆 広 神奈川県横浜市旭区鶴ヶ峰2-59-1
 ⑮ 出 願 人 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
 ⑯ 代 理 人 弁理士 梶村 繁郎 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

ガラスセラミックス組成物

2. 特許請求の範囲

(1) 無機成分が重量%表示でガラス粉末35～95%、セラミックス粉末5～65%、酸化剤0～10%、ニオブの酸化物0.05～10%からなり、該ガラス粉末は重量%表示で実質的に

SiO ₂	35～65%
Al ₂ O ₃	1～20%
MgO+CaO+SrO+BaO	2～35%
Li ₂ O+Na ₂ O+K ₂ O	0～15%
PbO	1～45%
ZnO	0～10%
ZrO ₂ +TiO ₂	0～10%
B ₂ O ₃	1～15%

からなるガラスセラミックス組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は多層回路基板及び厚膜回路の絶縁層に好適なガラスセラミックス組成物に関する。

(従来の技術)

多層回路基板材料として従来はアルミナが用いられている。一方近年低温焼結基板用として種々材料が提案されている。ここで前者においてはH₂-N₂雰囲気中で1500～1600℃で20～40時間という焼成条件で製造しなければならない。

さらにアルミナの誘電率が9～10と高く、高速信号回路には不適との評価も出ている。

一方、後者においては850～1100℃、2～10時間焼成といわゆる低温焼結基板材料が開発されつつあるが、機械的強度および熱伝導率が低いという欠点がある。また窒素ガス雰囲気中で焼成の場合は、焼成後残留カーボンにより基板が黒化し絶縁抵抗が低下することがある。

また、焼成により絶縁層、導体又はそれらの界面に気泡、即ちブリスタを生じ電気特性を低下するという問題点がある。

一方、絶縁層として使用する場合にはアルミナ基板上に導体ペーストを用いて下部導体を印刷し、該導体上にガラスセラミックスの絶縁ペーストを印刷して絶縁層を形成し焼成する。次いで、絶縁層上に導体ペーストを印刷し焼成して上部導体を形成する。

しかしながら、従来の絶縁ペーストは、焼成により緻密な構造の絶縁層が得られないので、絶縁抵抗及び絶縁破壊電圧が低い。また、かかる特性は充分であっても、上部導体とのハンダ濡れ性が悪いか、上部導体の接着強度が低いか、耐熱性が低いなどの問題点があり、また、窒素ガス雰囲気中での焼成の場合には基板上の導体にブリスタを発生するという問題点があり絶縁層用の組成物として十分に満足できるものはなかった。

(発明の解決しようとする問題点)

本発明は従来のガラスセラミックス組成物が有していた上記問題点を解消し、機械的強度及び熱伝導率が大きく、絶縁抵抗及び絶縁破壊電

ものである。

本発明による組成物はセラミックス基板上に下部導体を形成し、該下部導体上に絶縁層を形成し、該絶縁層上に上部導体を形成するための該絶縁層材料として適している。また、グリーンシートに導体ペーストを印刷しこれを積層し焼成して製造する多層基板の該グリーンシートの材料としても適している。

本発明において、ガラス粉末の含有量が35重量%より少ないとセラミックス粉末を十分に濡らすことができないため緻密な焼結層ができず強度が低下し、好ましくなく、95重量%を超えると残部としてのセラミックスの粉末の量が少なくなり強度が低下するので好ましくない。ガラス粉末は上記範囲中40~90重量%の範囲がより望ましい。

一方、セラミックス粉末の含有量が5重量%より少ないと強度が低下し且つ導体あるいは抵抗体との反応性が増大し導体・抵抗体の本来の特性が損なわれるばかりでなく、絶縁層の電気

圧が高く、上部に形成した導体のハンダ濡れ性に優れ、窒素雰囲気中で焼成しても黒化を生じることがなく、窒素ガス雰囲気中で焼成しても上部導体等にブリスタを発生することがなく、絶縁層用及び基板用として適するガラスセラミックス組成物の提供を目的とする。

(問題点を解決するための手段)

本発明は、無機成分が重量%表示でガラス粉末35~95%、セラミックス粉末5~65%、酸化剤0~10%、ニオブの酸化物0.05~10%からなり、該ガラス粉末は重量%表示で実質的に

SiO_2	35~65%
Al_2O_3	1~20%
$\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO}$	2~35%
$\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$	0~15%
PbO	1~45%
ZnO	0~10%
$\text{ZrO}_2+\text{TiO}_2$	0~10%
B_2O_3	1~15%

からなるガラスセラミックス組成物を提供する

的絶縁性も損なわれるので好ましくなく、65重量%を超えると緻密な焼結層ができず強度が低下し、絶縁層としての湿中負荷寿命特性、即ち信頼性特性が低下することとなるので好ましくない。

酸化剤は必須成分ではないが、添加することにより焼成工程で有機バインダ中のカーボンが残留し黒化するのを防ぐことができる。酸化剤の含有量は重量で0~10%添加するのが好ましい。酸化剤の量が10%を超えると基板の耐電圧特性が低下するので好ましくない。酸化剤の含有量は、上記の範囲中0~5%の範囲がより望ましい。

かかる酸化剤としては、空気又は窒素雰囲気での焼成工程中に残留カーボンを除去する酸化作用を有するものであれば特に限定されない。中でも CeO_2 、 SnO_2 、 TiO_2 、 BaO_2 、 Cr_2O_3 、 CoO は入手が容易で取扱いが容易であるので特に好ましい。かかる酸化剤は単独で使用してもよく2種類以上併用してもよい。

本発明において、ニオブの酸化物は窒素ガス雰囲気中での焼成により、ガラス中にニオブ酸鉛の結晶を生成しガラス相を減少して上部導体のブリスタの原因となる発泡を抑止する作用を有する。さらにガラス相が減少するので、上部導体のはんだ濡れ性も向上する。

かかるニオブの酸化物としては、 Nb_2O_5 、 NbO_2 、 Nb_2O_3 、 NbO が例示される。

無機成分におけるニオブの酸化物の含有量は、 Nb_2O_5 換算で 0.05～10% の範囲が好ましい。ニオブの酸化物が 0.05 より少ないと上記効果が十分に得られず、10% を越えると緻密な焼結層が得られないのでいずれも好ましくない。より好ましくは 0.1～8% の範囲である。また、その粒度は 0.5～4 μm のものが好ましい。

SiO_2 はガラスのネットワークフォーマーであり、少なすぎると、軟化点が低くなり過ぎ耐熱性が低下し、再焼成時に変形を生じ易くなるので好ましくない。一方 SiO_2 が多過ぎると軟化点が高くなり過ぎセラミックス粉末を十分に濡ら

すことができず強度が低下するので好ましくない。

Al_2O_3 はガラスの耐水性向上の面から必須であり、1% より少ないと、焼結体の耐水性が劣り、20% を超えるとガラスの軟化温度が高くなり、焼結温度が高くなりすぎ好ましくない。

$MgO+CaO+SrO+BaO$ はガラス粉末製造時の溶解性を向上させるため及び熱膨張係数を調整する目的で添加する。2% より少ないと、上記の溶解性が十分に向上しないと共にガラス製造時に失透を生じ易く、35% を超えると熱膨張係数が大きくなり過ぎいずれも好ましくない。

$Li_2O+Na_2O+K_2O+Cs_2O$ は必須ではないが、添加することによりセラミックス粉末との反応性およびガラスの溶解性の向上を図ることができるが、電気的特性、特に絶縁抵抗特性において好ましくない成分であるので、必要に応じて 15% 以下に留めるのが好ましい。

PbO は、ガラスのフラックス成分として用いる。45% より多いとガラスの熱膨張係数が大き

くなり過ぎ、 $Ag/Pd, Cu$ 等の導体と接着性を低下させる要因ともなり好ましくない。

ZnO は、必須ではないが $Ag/Pd, Cu$ 等の導体との適合性、あるいは溶解性改善の目的で 10% まで導入し得る。

ZrO_2+TiO_2 は必須ではないが、添加することによりガラスの耐薬品性を向上させることができる。その量は 10% で充分である。

B_2O_3 は、フラックス成分として用いるが、1% より少ないと焼結温度が高くなり過ぎ、15% を超えると、ガラスの耐薬品性（耐酸性）が低下し好ましくない。

以上の成分の総量が 97% 以上であればよく残部 3% については V_2O_5 、 Cr_2O_3 、 MnO_2 、 SnO_2 、 SO_3 を含有することができる。

上記範囲中、より望ましいガラス粉末は次の 2 種類であり、それぞれ特に望ましい範囲を右欄に示す。

タイプ 1	より望ましい範囲	特に望ましい範囲
SiO_2	35～65%	40～60%
Al_2O_3	1～20%	3～17%
$MgO+CaO+SrO+BaO$	2～35%	3～34%
$Li_2O+Na_2O+K_2O$	0～10%	0～7%
PbO	1.5～29%	2～28%
ZnO	0～5%	0～3%
ZrO_2+TiO_2	0～5%	0～3%
B_2O_3	1～15%	2～14%
タイプ 2	より望ましい範囲	特に望ましい範囲
SiO_2	35～65%	40～60%
Al_2O_3	1～20%	3～17%
$MgO+CaO+SrO+BaO$	5～35%	6～34%
$Li_2O+Na_2O+K_2O$	0～10%	0～7%
PbO	0～1.4%	0～1.2%
ZnO	0～5%	0～3%
ZrO_2+TiO_2	0～5%	0～3%
B_2O_3	1～14%	2～13%

タイプ 3	より望ましい範囲	特に望ましい範囲
SiO ₂	40～50%	42～48%
Al ₂ O ₃	5～12%	6～11%
MgO+CaO+SrO+BaO	2～15%	3～12%
Li ₂ O+Na ₂ O+K ₂ O	0～15%	0～10%
PbO	30～45%	30～43%
ZnO	0～10%	0～8%
ZrO ₂ +TiO ₂	0～10%	0～8%
B ₂ O ₃	2～8%	3～7%

上記 2 種類のガラス粉末においては、各成分は重量%表示であり、各成分の総量が 3% 以上であれば本質的に使用でき、残部については上記したような V₂O₅、Cr₂O₃、MnO₂、SnO₂、SO₃等の成分を含有することができる。

かかるガラス粉末は低温度（例えば 1000℃ 以下）で十分に流動性を有し、セラミックス粉末を十分に濡らし、かつ、セラミックス粉末と反応し、一部結晶化する特性を有し、それにより耐熱性強度が向上する。

路基板は例えば、次の様にして製造される。

本発明の組成物に有機バインダー、可塑剤、溶剤を添加し、混練してスラリーを作成する。この有機バインダーとしては、ブチラール樹脂、アクリル樹脂、可塑剤としてはフタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ブチルベンジル、溶剤としては、トルエン、アルコール等いずれも常用されているものが使用できる。

次いでこのスラリーをシートに成形し、乾燥することにより、未焼結のシート、いわゆるグリーンシートが作成される。次いでこのグリーンシートにビアホール用の穴を開け、片面に空気中での焼成の場合は、Ag、又は Ag/Pd ベースト窒素雰囲気中での焼成の場合は Cu ベーストを所定の回路に厚膜印刷する。この時ビアホールには Ag、又は Ag/Pd ベースト、あるいは Cu ベーストが満される。

次にこれらの印刷グリーンシートを所定の枚数を重ね合わせ熱圧着により積層し、焼成し、

かかるガラス粉末、セラミックス粉末の粒径は、小さ過ぎると、グリーンシート等を乾燥する際にクラックが発生するので好ましくなく、一方大き過ぎるとガラスがセラミックス粉末を十分に濡らすことができず強度の低下を生ずるので好ましくない。

好ましい粒径は重量の平均粒径でガラス粉末が 0.5 μm ～ 4 μm であり、セラミックス粉末が 0.1 ～ 5 μm である。

一方セラミックス粉末としてはアルミナ、α-石英、ジルコン、コージュライト、フォルスセラライト、ムライト、ジルコニアのセラミックス粉末が単独で使用、又は併用されるが、その理由は、かかる物質は強度が大きいこと、熱伝導率が高い特性を有するため焼結後の基板もかかる特性の向上を図ることができる。更にこれらのセラミックス粉末は比較的入手しやすいという利点もある。

本発明の組成物は各粉末が上記割合に混合されているものであるが、それを使用した多層回

グリーンシート及び回路を焼結する。かくして製造されたものは、回路が絶縁基板を介して多層に積層されたものである。

これらの材料は、ペースト化して厚膜回路用絶縁層用としても使用できる。それを使用した厚膜回路は例えば次の様にして製造される。

本発明の組成物に有機バインダー、溶剤から成る有機ビヒクルを添加し、混練し、ペーストを作成する。この有機バインダーとしては、エチルセルロース、ニトロセルロース、溶剤としては、α-テルピネオール、ブチルカルビトールアセテート等がいずれも常用されているものが使用できる。さらに分散剤として界面活性剤を添加してもよい。

次いでアルミナ基板上に空気中での焼成の場合は Ag、又は Ag/Pd ベースト、窒素雰囲気中での焼成の場合は Cu ベーストを所定の回路に印刷し、乾燥し、850 ～ 900℃ 10 分で焼成する。

次いで、絶縁ヶ所に上記絶縁ペーストを印刷し、乾燥した後、それぞれの雰囲気中で 850 ～

900℃ 10分で焼成する。通常、絶縁ペーストの印刷、乾燥、焼成を繰り返し行い絶縁層の膜厚を30～40μmに形成する。さらに導体を所定の回路に印刷し、乾燥し、850～900℃ 10分で焼成する。多層の場合は、その印刷、乾燥、焼成を繰り返して多層厚膜回路を作成する。

又、それぞれ個別でなく、印刷、乾燥を繰り返したものを同時に一括焼成して多層厚膜回路を作成することもできる。

又、基板および絶縁ペーストには、それぞれ着色のために着色顔料を0～5%添加することができる。

[実施例]

(実施例1)

目標組成となるように各原料を調合し、これを白金ルツボに入れ1350～1500℃で2～3時間攪拌しつつ加熱溶解した。次いでこれを水砕又はフレック状とし、更に粉碎装置により重量の平均粒径が0.5～4μmになるように粉碎し表1に示す組成のガラス粉末を製造した。次いで

ペーストをスクリーン印刷し、Ag/Pd又は、Cu導体を形成した。次いでこの導体を形成したシートを積層した後にそれぞれの雰囲気中で900℃ 1時間で焼成して多層回路素子を製造した。次いでこの素子の最上面にAg/Pd又はCu導体を形成した。これについて、上部導体ハンダ濡れ性、導体適合性、ブリスタ発生、接着強度を測定し、その結果を同表に併記した。

表-2から明らかなように本発明による組成物は電気特性、熱膨張率、曲げ強度に優れ、多層回路基板として充分使用できる特性を有する。

比較例(サンプルNo.17～30)として本発明による組成物以外のもの(Nb₂O₅不含有のもの)についても同様の評価を行ったので併せて表1, 2に記載した。

(実施例2)

実施例1に記載した30種類の組成物(内14種類は比較例)に、有機バインダーとしてエチルセルロース、溶剤としてα-テルピネオール

アルミナ、α-石英、ジルコン、コーゼライト、フォステライト、ムライト、ジルコニアのセラミックスを平均0.1～5μmになるように粉碎した。次いでこれらのガラス粉末とセラミックス粉末と酸化剤とNb₂O₅の粉末を表1に記載の割合で混合し本発明による16種類(サンプルNo.1～16)の組成物を得た。

次いで、これらに有機バインダーとしてメチルメタクリレート樹脂、可塑剤としてフタル酸ジブチル並びに溶剤としてトルエンを添加し、混練して粒度を10000～30000cpsのスラリーを作成した。次いでこのスラリーを約0.2mm厚のシートにした後、約70℃で2時間乾燥した。次いでこのシートを空气中、又は窒素雰囲気中で900℃ 1時間で焼成し、焼結基板を製造した。この焼結基板について曲げ強度、熱伝導率、熱膨張率、誘電率、耐熱性、耐薬品性、窒素雰囲気中で焼成した基板の黒化(表ではN₂焼成黒化と記載)を測定した。これらの結果を表2に記載した。これとは別に、乾燥したシートに

からなる有機ビヒクルを添加し、混練し、粘度が20×10⁴cpsのペーストを作成した。次いでアルミナ基板上に、空气中焼成の場合Ag/Pdペースト、窒素雰囲気中での焼成の場合はCuペーストを所定の回路にスクリーン印刷、乾燥、850℃～900℃ 10分で焼成した。

次いで絶縁ケ所に上記絶縁ペーストを200メッシュスクリーン印刷、乾燥し、それぞれの雰囲気中で850～900℃ 10分で焼成した。絶縁ペーストを印刷、乾燥、焼成を繰り返し行い、絶縁層の膜厚を30～40μmに形成した。さらにAg/Pdペースト又はCuペーストを所定の回路にスクリーン印刷、乾燥し、それぞれの雰囲気中で850～900℃ 10分で焼成した。

かくして、回路素子を作成した。この回路素子について、絶縁抵抗、絶縁破壊電圧、上部導体ハンダ濡れ性、ブリスタ発生、接着強度を測定した。これらの結果を表3に記載した。同表中サンプルNo. 17～30は比較例である。

同表から明らかなように本発明による組成物

は電気特性に優れ、厚膜回路絶縁層用ペーストとして充分使用できる特性を有する。

なお各特性の測定方法は次の通りである。

・ 曲げ強度

グリーンシート 5 枚を積層し 900 °C で 1 時間焼結した。焼結後のサンプル形状は 12mm 巾 × 35mm 長 × 厚み 1mm。本試料を 3 点曲げ試験により破壊強度を求めた。

・ 熱伝導率

上記と同一条件でサンプルを焼成し、測定のため 10mmφ、1.5mm 厚に加工し、レーザーフラッシュ法により測定した。

・ 誘電率

上記と同一条件でサンプルを作成し、測定のために 45mm × 45mm、1.5mm 厚に加工した。1MHz における誘電率をブリッジ法により測定した。

・ 耐熱性

上記と同一条件でサンプルを作成し、測定のために 12mm 巾 × 35mm 長 × 1mm 厚の形状とし、

両端を支持台に乗せ、Refire し、そのたわみ変形量を測定した。本処理による変形がないものを良とし、中央部最大変形量が 30μm 以上を否と判定した。Refire 温度と時間は 850 °C、10 分間 × 3 回の条件とした。

・ 絶縁抵抗

微小電流電位計により、100V 印加時の絶縁抵抗の 1 分値を測定した。

・ 絶縁破壊電圧

電圧印加装置により 100V 毎にステップアップし、各電圧で 1 分間保持し、リーク電流が 0.5mA を超えるものを不良発生として破壊電圧とした。

・ 上部導体ハンダ濡れ性

絶縁層上に形成した導体のハンダ濡れ性について、230 °C の Pb-Sn 共晶ハンダバス中に 5 秒間ディップし、その濡れ面積を測定した。80% 以上濡れているものを良、80% 未満のものを否として判定した。

・ 上部導体プリスタ発生

絶縁層上に形成した導体についてプリスタの発生状況を観察し、それが観察されたものを否、観察されないものを良とした。

・ 接着強度

絶縁層上に形成した 2mm × 2mm の導体に予備ハンダ付軟銅線 (8mmφ) を水平ハンダ付け後 90° 折り曲げ、垂直に引上げ剥離する引張り力を測定する。

表-1

サンプルNo		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23
ガラス組成 (wt%)	SiO ₂	50	40	50	60	40	40	45	55	50	47	60	55	60	40	50	55	50	50	40	45	50	60	60
	Al ₂ O ₃	10	10	10	5	5	10	5	10	10	5	8	10	8	15	5	15	10	10	5	5	10	8	8
	MgO	5	5	0	5	10	5	5	2	2	0	0	3	2	0	5	2	5	0	10	5	2	0	2
	CaO	0	10	3	10	10	5	2	8	10	20	15	10	8	5	15	5	8	3	10	2	10	15	8
	SrO	0	0	2	0	5	2	3	0	0	0	0	7	0	7.5	5	0	0	2	5	5	3	0	0
	BaO	2	5	5	0	5	3	5	5	2	15	3	0	5	10	5	2	2	5	5	5	2	3	5
	Li ₂ O	1	0.5	1	0.8	0.5	1	0	0	0	0.5	1	0	0	0	0	0	1	1	0.5	0	0	1	0
	Na ₂ O	2	1	3	3	1.5	3.5	5	0	3	1.5	3	0	3	5	5	3	2	3	1.5	5	3	3	3
	K ₂ O	0	0	1	1	0.8	2.5	2	0	2	0	1.5	0	1	0.5	2	2	0	1	0.8	2	2	1.5	1
	Cs ₂ O	0	0.5	0	0.2	0.2	0	0	0	0	0	0.5	0	0	0.5	0	0	0	0	0.2	0	0	0.5	0
	PbO	10	15	20	5	10	15	15	1	0	0	1	0	0.5	0	1	10	20	10	15	1	0	0	0
	ZnO	3	3	0	0	3	3	3	0	4	3	0	2	2	3	2	3	3	0	3	3	4	0	2
	ZrO ₂	2	0	0	0	1	0	0	0	4	3	0	0	1	2	3	0	2	0	1	0	4	0	1
	TiO ₂	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	1	0	0	1	0	0	0	1	1	0	0	1	0
	B ₂ O ₃	7	10	5	10	7	10	10	5	12	10	7	12	10	10	3	12	7	7	10	12	7	10	10
構成 (wt%)	ガラス粉末	50	45	60	62	50	50	55	60	50	40	70	55	50	50	90	55	50	60	50	55	50	70	50
	セラミックス	50	55	40	38	40	45	40	30	50	60	30	45	35	45	5	40	50	40	40	40	50	30	35
	α-石英					5								5						5				5
	ジルコン													5										5
	コーダライト						5								5						5			5
酸化剤 (wt%)	CeO ₂	2	0	2				0	2	1	0	1						2	2	2	0	1	1	
	SnO ₂				1								1											1
	TiO ₂					1								1										
	BaO ₂						1								1									
	Cr ₂ O ₃	0.5		1												1								
平均粒径 (μm)	セラミックス粉末	1.0	1.0	1.0	1.0	1.5	1.5	1.5	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.5	1.0	2.0	2.0	1.0	1.0	1.5	1.5	1.0	1.0	1.5
	ガラス粉末	1.0	1.0	1.0	1.0	1.5	2.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.5	1.0	1.5	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0

表-1 (続き)

	サンプルNo	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46
ガラス組成 (wt%)	SiO ₂	50	40	45	50	40	55	40	42	42	42	41	42	48	44	43	42	42	42	41	42	34	44	43
	Al ₂ O ₃	5	7	5	10	5	10	10	6	10	10	6	6	6	7	6	6	10	10	6	6	5	7	6
	MgO	5	15	2	7	15	2	5	5	0	0	1	0	2	1	1	5	0	0	1	0	10	1	1
	CaO	15	15	25	3	12	5	5	0	4	2	0	0	0	1	1	0	0	4	2	0	10	1	1
	SrO	5	10	0	10	10	3	10	0	4	0	1	0	1	0	1	0	4	0	1	0	5	0	0
	BaO	5	5	5	0	3	0	0	2	0	1	1	2	0	1	1	2	0	1	1	2	0	1	1
	Li ₂ O	0	0	1	0	0	0	1	0	1	0	0	0	1	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0
	Na ₂ O	5	3	3	5	5	3	1	0	0	0	1	5	0	1	1	0	0	0	1	5	1	1	1
	K ₂ O	2	0	0	0	0	2	0	0	1	0	0	7	0	0	0	0	1	0	0	7	0	0	0
	Cs ₂ O	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	1	0	0	0	0	1
	PbO	0	0	1	0	5	15	15	40	35	35	43	35	35	35	35	40	35	35	43	35	30	35	35
	ZnO	2	1	2	2	0	0	3	0	0	0	2	0	4	8	0	0	0	0	2	0	8	0	0
	ZrO ₂	3	1	0	1	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4	0	0	1	0	2	0	4
	TiO ₂	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	4	0	0	1	0	0	1	0	4
	B ₂ O ₃	3	3	9	12	3	5	10	5	3	7	4	3	2	2	3	5	3	7	4	3	2	2	3
構成	ガラス粉末	90	50	20	98	50	20	98	50	45	55	60	50	55	52	60	50	45	55	60	50	20	98	
	アルミナ	5	50	75	2	50	75	2	50	55	45	40	40	40	40	30	50	55	45	40	40	75	2	
	α-石英			5			5						5			5					5			
	ジルコン																							
	コーダライト																							
(wt%)	セラミックス	5											5	5										
	フッ素																							
	ムライト																							
	ブルネア																							
	酸化剤																							
平均粒径	セラミックス粉末 (μm)	2.0	1.0	1.0	1.5	1.0	1.0	1.5	1.0	1.5	1.0	2.0	1.0	1.0	1.0	2.0	1.0	1.5	2.0	1.0	1.0	1.5	1.0	1.0
	ガラス粉末 (μm)	1.0	2.0	2.5	1.0	2.0	2.5	1.0	1.0	1.0	1.5	1.5	1.0	1.0	1.5	1.5	1.0	1.0	2.0	2.0	1.5	1.0	1.5	1.5

表-2

サンプルNo.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
曲げ強度 (kg/mm ²)	31	32	31	29	30	30	29	28	32	33	28	30	31	30
熱伝導率 (cal/cm ² °C)	7×10 ⁻³	1×10 ⁻³	6×10 ⁻³	6×10 ⁻³	6×10 ⁻³	6×10 ⁻³	6×10 ⁻³	5×10 ⁻³	7×10 ⁻³	1.2×10 ⁻³	5×10 ⁻³	6×10 ⁻³	6×10 ⁻³	7×10 ⁻³
熱膨張率 (×10 ⁻⁷ /°C)	64	60	70	62	68	70	71	65	54	68	67	58	63	65
誘電率 (1MHz)	8.5	9.0	7.9	7.2	9.4	8.7	8.5	8.0	8.5	9.0	8.2	8.8	7.5	8.2
耐熱性	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良
耐薬品性	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良
上部導体 ハンダ濡れ	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良
上部導体 パター発生	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良
導体接着強度 (kg/mm ²)	1.1	1.1	1.1	1.2	1.2	1.0	1.3	1.0	1.2	1.0	1.1	1.3	1.3	1.0
N ₂ 焼成黒化	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良

サンプルNo.	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28
曲げ強度 (kg/mm ²)	20	31	30	31	30	29	31	28	31	20	28	3	16	27
熱伝導率 (cal/cm ² °C)	4×10 ⁻³	6×10 ⁻³	7×10 ⁻³	6×10 ⁻³	6×10 ⁻³	6×10 ⁻³	7×10 ⁻³	5×10 ⁻³	6×10 ⁻³	4×10 ⁻³	7×10 ⁻³	1.2×10 ⁻³	3×10 ⁻³	7×10 ⁻³
熱膨張率 (×10 ⁻⁷ /°C)	75	60	64	70	68	71	64	67	63	75	72	75	65	73
誘電率 (1MHz)	9.0	7.8	8.5	7.9	9.4	8.5	8.5	8.2	7.5	9.0	9.8	9.1	8.6	9.4
耐熱性	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良
耐薬品性	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良
上部導体 ハンダ濡れ	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	否	良	良	否
上部導体 パター発生	良	良	否	否	否	否	否	否	否	否	否	否	否	否
導体接着強度 (kg/mm ²)	1.1	1.0	1.0	1.0	1.1	1.3	1.2	1.1	1.2	1.0	0.02	0.6	0.7	0.01
N ₂ 焼成黒化	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	否	良	良	否

表2-(続き)

サンプルNo.	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41
曲げ強度 (kg/mm ²)	5	15	29	30	28	28	27	28	29	29	30	27	28
熱伝導率 (cal/cm ² °C)	1.2×10 ⁻³	3×10 ⁻³	7×10 ⁻³	1×10 ⁻³	7×10 ⁻³	6×10 ⁻³	7×10 ⁻³	7×10 ⁻³	7×10 ⁻³	6×10 ⁻³	7×10 ⁻³	1×10 ⁻³	7×10 ⁻³
熱膨張率 (×10 ⁻⁷ /°C)	66	63	52	59	60	52	60	55	52	50	50	58	59
誘電率 (1MHz)	9.0	8.6	9.5	8.7	8.8	9.5	8.7	8.8	8.8	8.5	9.6	8.7	8.7
耐熱性	良	否	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良
耐薬品性	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良
上部導体 ハンダ濡れ	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良
上部導体 パター発生	否	否	良	良	良	良	良	良	良	良	否	否	否
導体接着強度 (kg/mm ²)	0.5	0.8	1.0	1.2	1.2	1.1	1.2	1.2	1.1	1.0	1.0	1.1	1.1
N ₂ 焼成黒化	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良

表2-(続き)

サンプルNo.	42	43	44	45	46
曲げ強度 (kg/mm ²)	27	27	27	5	15
熱伝導率 (cal/cm ² °C)	6×10 ⁻³	7×10 ⁻³	7×10 ⁻³	7×10 ⁻³	1.2×10 ⁻³
熱膨張率 (×10 ⁻⁷ /°C)	51	59	52	62	65
誘電率 (1MHz)	9.3	8.8	8.9	7.0	9.5
耐熱性	良	良	良	良	良
耐薬品性	良	良	良	良	良
上部導体 ハンダ濡れ	良	良	否	良	良
上部導体 パター発生	否	否	否	否	否
導体接着強度 (kg/mm ²)	1.0	1.1	0.01	0.5	0.8
N ₂ 焼成黒化	良	良	否	良	良

表-3

サンプルNo.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
絶縁抵抗 (Ω)	3×10^{13}	1×10^{13}	3×10^{13}	2×10^{13}	5×10^{13}	5×10^{13}	2×10^{13}	3×10^{13}	1×10^{13}	2×10^{13}	2×10^{13}	3×10^{13}
絶縁破壊電圧 (V)	2100	2200	2500	2200	2200	2300	2500	2300	2200	2100	2400	2300
上部導体ハンダ濡れ性	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良
上部導体フラスター発生	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良
接着強度 (kg/mm ²)	1.0	1.1	1.1	1.2	1.1	1.0	1.3	1.1	1.1	1.1	1.2	1.1
N ₂ 焼成黒化	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良

サンプルNo.	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
絶縁抵抗 (Ω)	5×10^{13}	2×10^{13}	3×10^{13}	2×10^{13}	2×10^{13}	3×10^{13}	5×10^{13}	2×10^{13}	1×10^{13}	2×10^{13}	5×10^{13}	5×10^{13}
絶縁破壊電圧 (V)	2500	2700	2800	2000	2000	2500	2200	2500	2200	2500	2500	2700
上部導体ハンダ濡れ性	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良
上部導体フラスター発生	良	良	良	良	否	否	否	否	否	否	否	否
接着強度 (kg/mm ²)	1.1	1.2	1.2	1.2	1.0	1.0	1.1	1.3	1.2	1.1	1.0	1.2
N ₂ 焼成黒化	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良

サンプルNo.	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
絶縁抵抗 (Ω)	3×10^{13}	1×10^{13}	1×10^{13}	3×10^{13}	5×10^{13}	1×10^{13}	1×10^{13}	2×10^{13}	1×10^{13}	5×10^{13}	1×10^{13}	3×10^{13}
絶縁破壊電圧 (V)	2500	500	2000	2000	500	2200	2100	2200	2500	2000	2100	2000
上部導体ハンダ濡れ性	否	良	良	否	良	良	良	良	良	良	良	良
上部導体フラスター発生	否	否	否	否	否	否	否	良	良	良	良	良
接着強度 (kg/mm ²)	0.01	0.6	0.9	0.01	0.5	0.8	1.2	1.1	1.2	1.0	1.1	1.2
N ₂ 焼成黒化	否	良	良	否	良	良	良	良	良	良	良	良

表-3の続き

サンプルNo.	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46
絶縁抵抗 (Ω)	2×10^{13}	1×10^{13}	2×10^{13}	1×10^{13}	2×10^{13}	4×10^{13}	2×10^{13}	1×10^{13}	2×10^{13}	5×10^{13}
絶縁破壊電圧 (V)	2200	2500	2300	2000	2100	2200	2100	2200	400	2000
上部導体ハンダ濡れ性	良	良	良	良	良	良	良	否	良	良
上部導体フラスター発生	良	良	否	否	否	否	否	否	否	否
接着強度 (kg/mm ²)	1.1	1.0	1.0	1.1	1.0	1.1	1.2	0.01	0.5	0.8
N ₂ 焼成黒化	良	良	良	良	良	良	良	否	良	良

【発明の効果】

本発明による組成物を使用して焼成した基板は曲げ強度が大きく、熱伝導率が大きく、耐熱性、耐薬品性、最上層に形成される導体のハンダ濡れ性にすぐれ、ブリストアの発生がない。

又、本発明による組成物を使用して、焼成した厚膜回路用絶縁層は、絶縁性が良く、絶縁破壊電圧が高く、最上層に形成される導体のハンダ濡れ性にすぐれ、ブリストアの発生がない。

代理人 梅村 繁



名